

海洋大气环境中电镀锌板的腐蚀行为与机理

逢 昆¹ 郝文魁^{1,2} 吴俊升¹ 彭冬冬¹ 李晓刚^{1,3}

1. 北京科技大学 腐蚀与防护中心 北京 100083;

2. 国网智能电网研究院 北京 102211;

3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波 315201

摘要:通过2 a现场暴晒实验,采用腐蚀形貌宏观观察、SEM、XRD及失重法,对电镀锌板在青岛和西双版纳大气环境中的腐蚀行为进行了研究。通过电化学阻抗谱研究了电镀锌板在不同Cl⁻浓度溶液中的腐蚀电化学行为。结果表明:电镀锌板在青岛和西双版纳大气环境中的平均腐蚀速率分别为0.76和0.1935 μm/a,在青岛大气环境中暴晒2 a后局部有红锈产生,主要腐蚀产物为Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O, ZnO和Zn(OH)₂,在西双版纳大气环境中表面有少量白色锈点,主要腐蚀产物为2ZnCO₃·3Zn(OH)₂, ZnO和Zn(OH)₂。电镀锌板在青岛和西双版纳大气环境中主要表现为均匀腐蚀,并伴有局部不均匀坑蚀;青岛大气环境中的Cl⁻使电镀锌板在青岛大气环境中的腐蚀加剧。

关键词:电镀锌板 Cl⁻ 海洋大气腐蚀

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1002-6495(2016)03-0221-08

Corrosion Behavior of Field-Exposed Electroplated Steel Plate in Marine Atmosphere

PANG Kun¹, HAO Wenkui^{1,2}, WU Junsheng¹, PENG Dongdong¹, LI Xiaogang^{1,3}

1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. State Grid Smart Grid Research Institute, Beijing 102211, China;

3. Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China

Abstract: Corrosion behavior of electroplated steel plate exposed to atmospheres at Qingdao located at the East coast of China and Xishuangbanna, an area of tropical rainforest climate, located at Yunnan province respectively for 2 a was investigated by means of weight-loss measurement, macro-morphology observation, SEM and XRD etc. The electrochemical behavior of the plate in solutions with different chloride concentration was studied by electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the corrosion rates of the steel exposed to the atmospheres at Qingdao and Xishuangbanna are 0.76 and 0.1935 μm/a respectively. Local red rust was observed on the surface of the steel plate exposed to Qingdao atmosphere, which consists of Zn₅(OH)₈Cl₂H₂O, ZnO and Zn(OH)₂. In the atmosphere at Xishuangbanna, the main corrosion products are 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂, ZnO and Zn(OH)₂. Inhomogeneous general corrosion occurs in the two test areas and the electroplated steel plate suffered more severely from corrosion in the atmosphere at Qingdao because of

定稿日期: 2015-07-23

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目 (2014CB643300) 和国家材料环境腐蚀平台项目 (51171025) 资助

作者简介: 逢昆,男,1990年生,硕士生

通讯作者: 李晓刚, E-mail: lixiaogang99@263.net, 研究方向为腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.215

the influence of Cl^- .

Key words: electrogalvanizing zinc, Cl^- , marine atmosphere corrosion tropical rainforest

1 前言

在镀锌领域中电镀锌应用广泛、市场潜力较大^[1,2],尤其是近年来随着轿车产量的逐年增加,家用电器、电脑的普及,电子产品的大量出口,对电镀锌板带的需求增长较快^[3-6]。然而,在高温、高湿、高 Cl^- 的海洋大气环境中,电镀锌会发生严重的腐蚀,致使局部金属基体裸露,加速腐蚀失效过程。

关于电镀锌在海洋大气环境中腐蚀行为与机理的研究很多,Granese等^[7]指出,大气环境中存在的 Cl^- ,在高的相对湿度下,强烈地加速着大多数普通金属及合金的腐蚀;Falk等^[8,9]发现电镀锌的腐蚀速率与 Cl^- 的沉积率成线性关系;Ohtsuka等^[10,11]进行的室内模拟实验研究表明 Cl^- 极易破坏电镀锌表面的氧化膜,引起局部腐蚀。Svensson等^[12]研究了 NaCl 对锌腐蚀的影响,指出在相对湿度较高的环境中, NaCl 易溶解于金属表面吸附凝结的水膜中,进而提高 Zn 在大气中的腐蚀速率。关于电镀锌室内模拟加速腐蚀实验及单因素实验的研究很多,关于电镀锌长期现场暴晒实验研究较少,缺乏在高温、高湿、高 Cl^- 海洋大气环境中的实验数据。

本文选择青岛和西双版纳两个国家材料环境腐蚀平台大气腐蚀试验站,进行了为期2 a的现场暴晒实验。其中,青岛为南温带湿润型海洋性气候,西双版纳为高温、高湿热带雨林气候环境。通过分析电镀锌在两种典型气候环境下的腐蚀速率和规律,研究电镀锌在高温、高湿,以及含 Cl^- 海洋大气环境下的腐蚀规律及其电化学行为,为电镀锌材料在严酷气候下的有效实际应用提供参考依据。

2 实验方法

实验材料为冷轧板电镀锌,镀锌层厚度 $25\text{ }\mu\text{m}$,大气暴晒实验用试样的尺寸为 $150\text{ mm}\times 100\text{ mm}\times 2\text{ mm}$,试样经过丙酮除油,去离子水冲洗,酒精擦拭并用冷风吹干,装入干燥皿中备用;每组大气暴晒实

验设置4个平行样品,3个用于失重分析,一个用于腐蚀产物的形貌观察和成分分析。大气腐蚀试验站固定试样的试样架面朝正南方向,与地面成 45° 角。

选择大气暴晒试验站为青岛和西双版纳,两地环境因素见表1。实验周期为2 a,取样后进行清洗、干燥、称重,计算其腐蚀速率,试样腐蚀产物的清除按照GB/T16545-1996^[13]进行。采用Quanta250型扫描电镜(SEM-EDS)和数码照相机对电镀锌原始形貌及腐蚀后的表面形貌进行观察分析。采用日本理学RigakuX射线衍射仪(XRD)分析检测腐蚀产物组成。电化学实验在PARSTAT 2273电化学工作站上进行,采用三电极体系,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极,电镀锌为工作电极;根据表1的环境因素,按薄液膜厚度为 $1.6\text{ }\mu\text{m}$,则每 100 cm^2 的薄液膜体积为 0.016 cm^3 ,青岛大气环境中 Cl^- 沉积量为 0.25 mg ,西双版纳大气环境中 Cl^- 沉积量为 0.0044 mg ,将青岛和西双版纳大气环境中 Cl^- 沉积量折算成薄液膜状态下的 NaCl 质量分数分别为2.5%和0.044%,因此,于0.05%,2.5%,3.5%3种不同浓度的 NaCl 溶液中进行电化学测试。电化学阻抗测试所用试样暴露工作面积 3.14 cm^2 ,扫描频率范围是 $10^5\sim 10^{-2}\text{ Hz}$,交流激励信号幅值为 10 mV 。采用ZSimpWin软件进行阻抗数据处理,解析等效电路的结构和各元件的参数。

3 结果与分析

3.1 电镀锌现场暴晒后腐蚀形貌分析

图1为电镀锌在青岛和西双版纳两年腐蚀实验的宏观形貌,可以看出,电镀锌板在 Cl^- 含量较高的青岛大气环境中暴晒2 a后,表面出现明显的红锈,锈斑呈条纹状分布,这主要是因为 Cl^- 引起镀层局部腐蚀穿透镀锌层,导致基底金属腐蚀,腐蚀产物扩散到试样表面呈现条带状红锈;在西双版纳高温、高湿的大气环境中暴晒两年后,腐蚀产物颜色较浅,未发

表1 大气暴晒实验站环境因素

Table 1 Environmental parameters of Qingdao and Xishuangbanna

Experimental station	Location	Altitude m	Temperature $^\circ\text{C}$	Humidity %	Sunshine h	Chloride concentration $\text{mg}\cdot(100\text{ cm}^2)^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$
Qingdao	36°03'N 120°25'E	25	12.3	72	2100	0.2500
Xishuangbanna	21°35'N 100°40'E	626	21.0	83	1716	0.0044

chinaXiv:202303.10566v1

现明显的红锈,表面零散分布着白色锈点,说明腐蚀过程主要发生在镀锌层,基底金属未发生明显腐蚀。

图2为电镀锌板在青岛和西双版纳大气试验站2 a暴晒实验后腐蚀产物微观形貌。可以看出,电镀锌在青岛地区的腐蚀比西双版纳更为严重。电镀锌板在青岛大气腐蚀2 a后,锈层高低起伏,呈丘陵状分布,表面附着有较多粒状沉积物;将局部区域放大倍数观察,可以看到,围绕粒状腐蚀产物颗粒周围形成大量疏松的多孔缺陷,如图2中A,B和C。在西

双版纳大气腐蚀2 a后,锈层表面未发现明显的粒状腐蚀产物,锈层更为致密;将局部区域放大倍数观察,可以看到,锈层表面分布着较浅的小蚀坑,部分区域蚀坑聚集成线,如图2中D和E。

图3为电镀锌板在青岛和西双版纳大气环境暴晒2 a去除腐蚀产物后的微观形貌,青岛地区由于Cl⁻含量较高,对表面氧化膜的破坏更为严重,电镀锌样品表面坑洼起伏,腐蚀坑较大,高低不平;西双版纳电镀锌腐蚀坑较小,分布密集,样品表面较为平坦。

3.2 腐蚀产物成分分析

图4为电镀锌板带腐蚀产物能谱分析,可以看出:电镀锌板在青岛和西双版纳大气经过2 a腐蚀实验,主要腐蚀产物为Zn的氧化物;在青岛大气腐蚀后,能谱检测含有较高的Cl。

图5为电镀锌板在青岛和西双版纳大气试验站暴晒2 a后的XRD谱。从图可知,电镀锌在青岛腐蚀2 a后的主要腐蚀产物为 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, ZnO, Zn(OH)₂,在西双版纳腐蚀2 a后的主要腐蚀产物为 $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, ZnO, Zn(OH)₂。由腐蚀产物可知,青岛地区的腐蚀产物中 $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ 较少而 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 较多,这是因为青岛地区的高Cl⁻环境导致 $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ 腐蚀产物进一步生

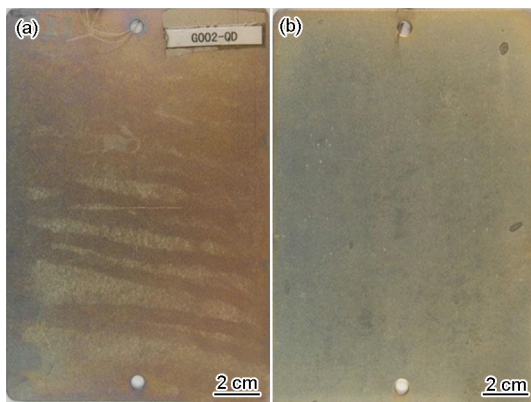


图1 电镀锌2 a现场暴晒实验后腐蚀宏观形貌

Fig.1 Macro-morphologies of electrogalvanizing zinc samples exposed to atmosphere in Qingdao (a) and Xishuangbanna (b) for 2 a

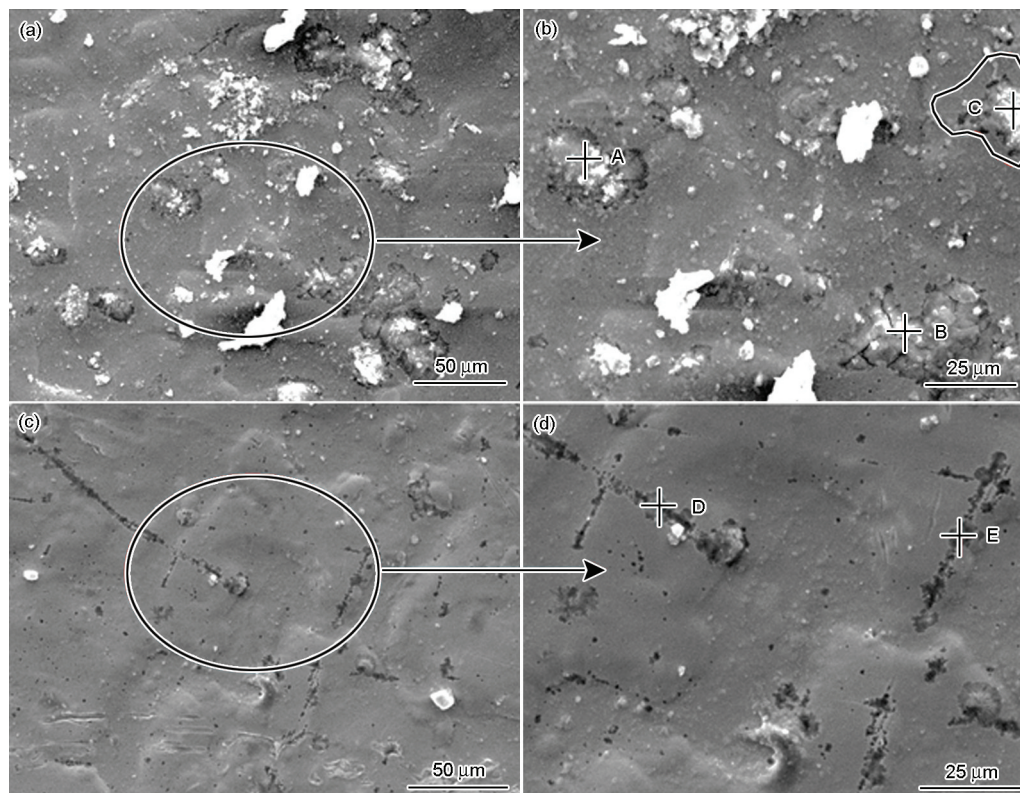


图2 电镀锌2 a现场实验后腐蚀微观形貌

Fig.2 Micro-morphologies of electrogalvanizing zinc samples exposed to atmosphere in Qingdao (a, b) and Xishuangbanna (c, d) for 2 a

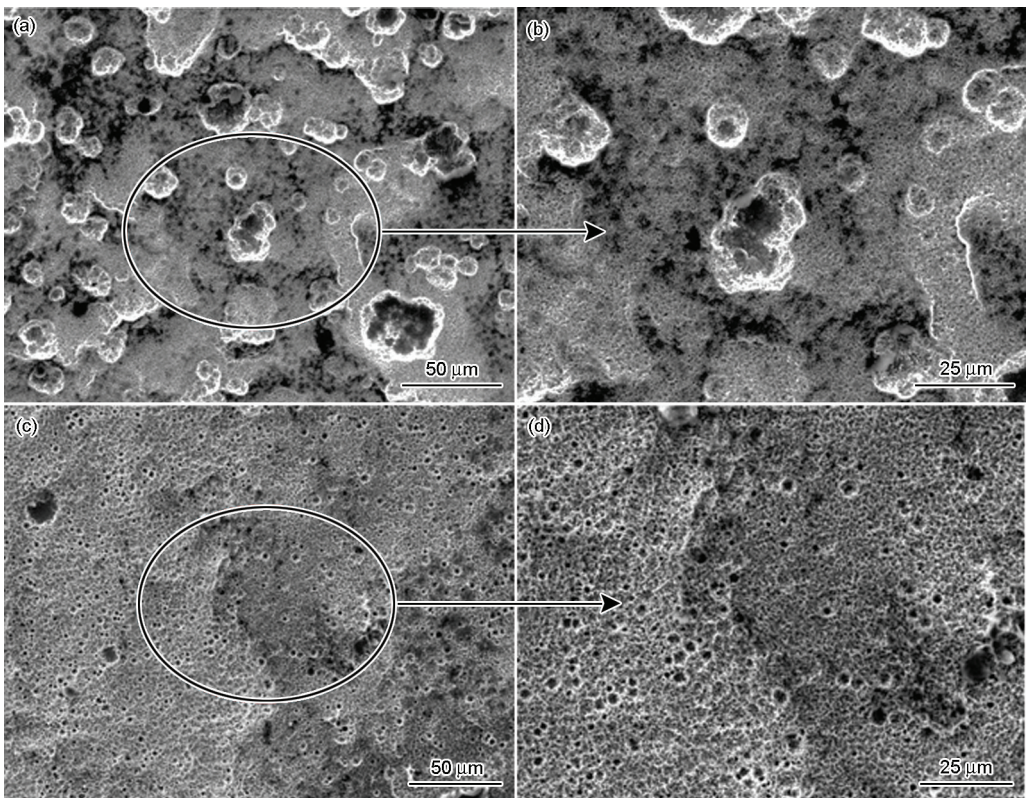


图3 电镀锌腐蚀除锈后微观形貌

Fig.3 Micro-morphologies of electrogalvanizing zinc samples exposed to atmosphere in Qingdao (a, b) and Xishuangbanna (c, d) for 2 a after removal of corrosion products

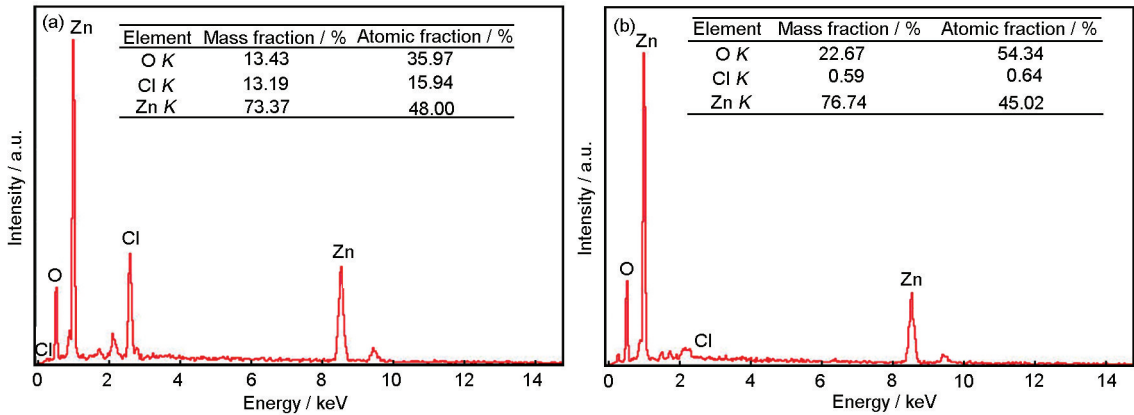


图4 电镀锌腐蚀产物EDS结果

Fig.4 EDS results of electrogalvanizing zinc samples exposed to the atmosphere in Qingdao (a) and Xishuangbanna (b) for 2 a

成 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$; 腐蚀产物干燥后, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 也会转变为 ZnO 。由于 Cl 的存在破坏了致密性碱式碳酸锌 $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 腐蚀产物保护膜, 使腐蚀加剧^[14-20]。

3.3 腐蚀速率

按 ISO 8407:1991^[21] 标准将暴晒试样放入 100 g 过硫酸铵加蒸馏水配置成的 1000 mL 溶液中, 在温度为 25 °C 条件下除锈 5 min, 采用失重法^[22] 计算出电镀锌在青岛和西双版纳腐蚀 2 a 后的平均腐蚀速

率, 见表 2。

通过比较可知, 经过 2 a 的现场暴晒实验, 电镀锌在青岛的腐蚀速率是西双版纳的近 4 倍。按照 ISO9223~9226 标准, 可根据金属标准试件在环境中自然暴露实验获得的腐蚀速率及综合环境中大气污染物浓度和金属表面润湿时间等因素对环境腐蚀性等级进行分类。根据该标准方法, 电镀锌在青岛大气环境中平均腐蚀速率为 $0.760 \mu\text{m/a}$, 属于 C3 等级; 在西双版纳大气环境中平均腐蚀速率为 $0.1935 \mu\text{m/a}$,

属于C2等级。

3.4 不同Cl⁻浓度下电镀锌腐蚀电化学行为

通过表1中的环境因素监测结果可知,西双版纳的平均气温和平均湿度都高于青岛地区,说明Cl⁻沉积是造成电镀锌试样在青岛地区腐蚀加重的主要因素。因此,为考察Cl⁻对电镀锌腐蚀行为的影响规律,本文采用电化学阻抗谱研究了不同浓度Cl⁻环

境中电镀锌试样的腐蚀电化学行为。根据表1的环境因素,按样品表面薄液膜厚度为1.6 μm,则每100 cm²的薄液膜体积为0.016 cm³,青岛大气环境中Cl⁻沉积量为0.25 mg,西双版纳大气环境中Cl⁻沉积量为0.0044 mg,将青岛和西双版纳大气环境中Cl⁻沉积量折算成薄液膜状态下的NaCl质量分数分别为2.5%和0.044%,因此,电化学测试选用质量分数为0.05%,2.5%和3.5% 3种不同浓度的NaCl溶液。

电镀锌在不同浓度NaCl溶液中的电化学阻抗谱如图6所示,图7为电镀锌在不同浓度NaCl溶液中的阻抗谱等效电路。元件拟合值见表3, R_s 代表溶液电阻, R_f 为锈层电阻, R_{ct} 为界面电荷转移电阻, Q_1 和 Q_2 是用来代替腐蚀产物膜电容和电极表面双电

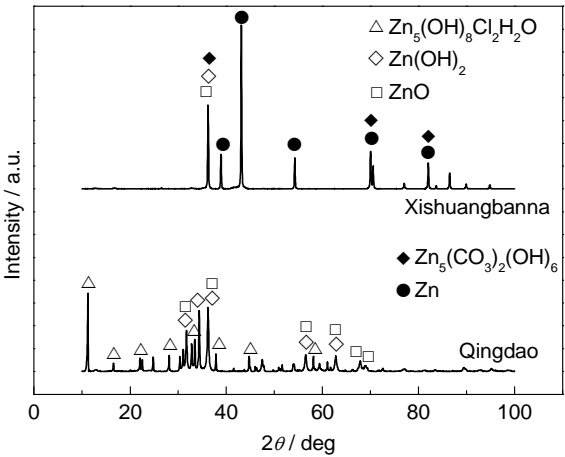


图5 电镀锌板在青岛和西双版纳大气实验站暴晒2 a后的XRD谱

Fig.5 XRD patterns of corrosion products formed on electrogalvanizing zinc samples in Qingdao and Xishuangbanna for 2 a

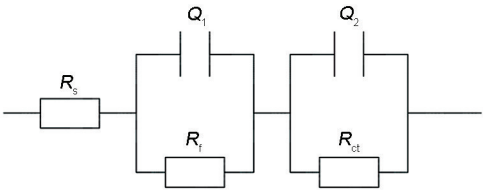


图7 电镀锌在不同浓度NaCl溶液中的阻抗谱等效电路

Fig.7 Equivalent circuit of EIS of electrogalvanizing zinc in solutions with different concentrations of NaCl

表2 电镀锌在青岛和西双版纳腐蚀2 a后的腐蚀速率

Table 2 Corrosion rate of electrogalvanizing zinc samples in Qingdao and Xishuangban atmosphere for 2 a

Experiment station	Sample number	Corrosion rate / $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$	Average corrosion rate / $\mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1}$
Qingdao	1#	0.764	0.760
	2#	0.760	
	3#	0.756	
Xishuangbanna	1#	0.190	0.1935
	2#	0.195	
	3#	0.196	

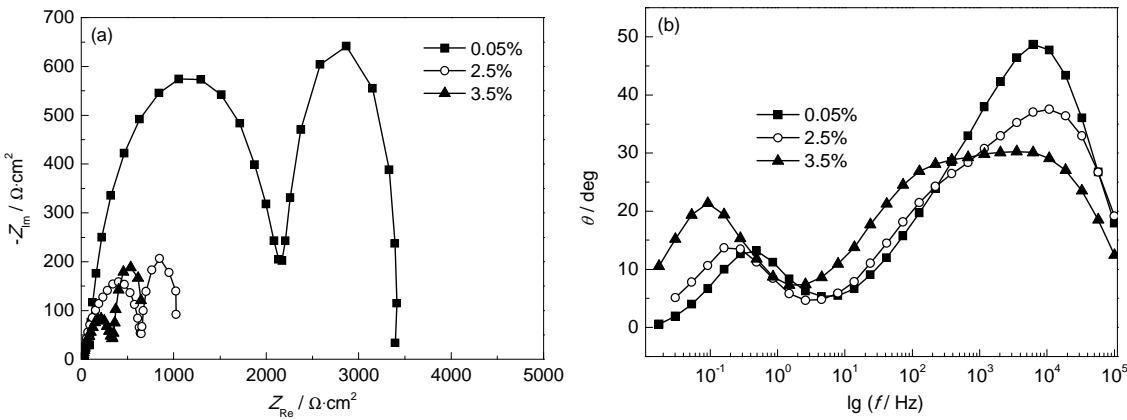


图6 电镀锌在不同浓度NaCl溶液中的阻抗谱

Fig.6 EIS of electrogalvanizing zinc in solutions with different concentrations of NaCl

层电容的常相位角元件。

由图6和表3可知, 电镀锌在不同浓度NaCl溶液中Bode图出现两个波峰, Nyquist图出现两个容抗弧, 说明体系存在两个时间常数, 高频容抗弧对应电镀锌表面腐蚀锈层的电容和电阻, 低频容抗弧对应电镀锌和溶液界面的电荷转移行为^[23-27]。在Cl⁻浓度为0.05%时, 界面电荷转移电阻为1375 Ω·cm², 锈层电阻为2394 Ω·cm²; 而Cl⁻浓度为2.5%时, 界面电荷转移电阻下降到363.4 Ω·cm², 锈层电阻下降到662.7 Ω·cm², 此后随着Cl⁻浓度的增加, R_{ct} 基本不再变化, 这是由于Cl⁻浓度增高后, 溶液电导率变大, 界面电荷转移电阻逐渐降低直至恒定; 电极表面锈层电阻随Cl⁻浓度的增大逐渐减小, 而界面电荷转移电阻基本不变, 说明高含量的Cl⁻更容易在电镀锌表面的锈层吸附, 并破坏锈层结构。

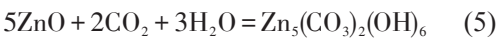
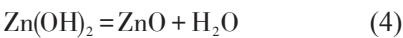
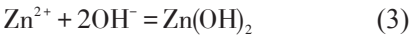
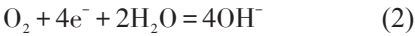
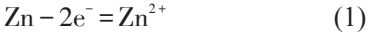
R_{ct} 和 R_f 随Cl⁻浓度变化如图8所示, 由图可知, 电镀锌在Cl⁻含量约为0.05%的西双版纳大气环境中的界面电荷转移电阻和锈层电阻均显著大于在Cl⁻含量约为2.5%的青岛大气环境中的电阻; 随Cl⁻含量的增加, 界面电荷转移电阻先减小后保持稳定, 而锈层电阻不断降低, 表明电镀锌在青岛大气中腐蚀严重的主要原因为Cl⁻破坏电镀锌锈层, 加剧腐蚀。

4 讨论

由图3除锈后的微观形貌和表2可知, 电镀锌在青岛大气环境中暴晒2 a后得出的平均腐蚀速率明显

高于西双版纳, 由腐蚀产物的EDS和XRD分析可知, 青岛大气环境中富含Cl⁻, Cl⁻破坏电镀锌表面氧化膜, 是造成青岛比西双版纳腐蚀速率快的主要原因。

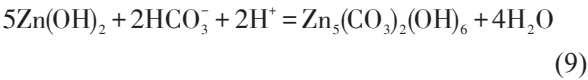
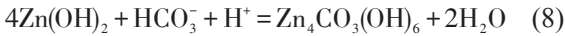
图9是电镀锌板在青岛和西双版纳大气环境中的腐蚀过程示意图, 阳极反应为Zn失去电子, 变成Zn²⁺; 阴极反应为O₂得到电子与H₂O反应生成OH⁻; Zn²⁺与OH⁻结合生成Zn(OH)₂, Zn(OH)₂不稳定, 部分分解生成ZnO和水; ZnO和扩散到表面的二氧化碳、水反应生成Zn₃(CO₃)₂(OH)₆, 反应方程式^[28-30]为:



很多研究认为溶解于电解质薄液膜的CO₂会中和阴极反应生成的碱, 反应方程式:



Zn(OH)₂和HCO₃⁻发生反应:



因此, 样品表面被碱式碳酸锌腐蚀产物膜和氧化锌腐蚀产物膜覆盖, 对腐蚀有一定的抑制作用。

表3 电镀锌在不同NaCl溶液中的等效电路元件拟合值

Table 3 Fitted resistance values of EIS of electrogalvanizing zinc in solutions with different concentrations of NaCl

Concentration of NaCl	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_1 / \text{S} \cdot \text{sec}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	n_1	$R_f / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_2 / \text{S} \cdot \text{sec}^n \cdot \text{cm}^{-2}$	n_2	$R_{ct} / \Omega \cdot \text{cm}^2$
0.05%	508	9.228×10^{-6}	0.7017	2394	1.13×10^{-3}	0.9067	1375
2.50%	21.30	2.71×10^{-5}	0.5533	662.7	2.73×10^{-3}	1.0000	363.4
3.50%	13.82	8.049×10^{-3}	0.9651	359.7	1.43×10^{-4}	0.5008	364.3

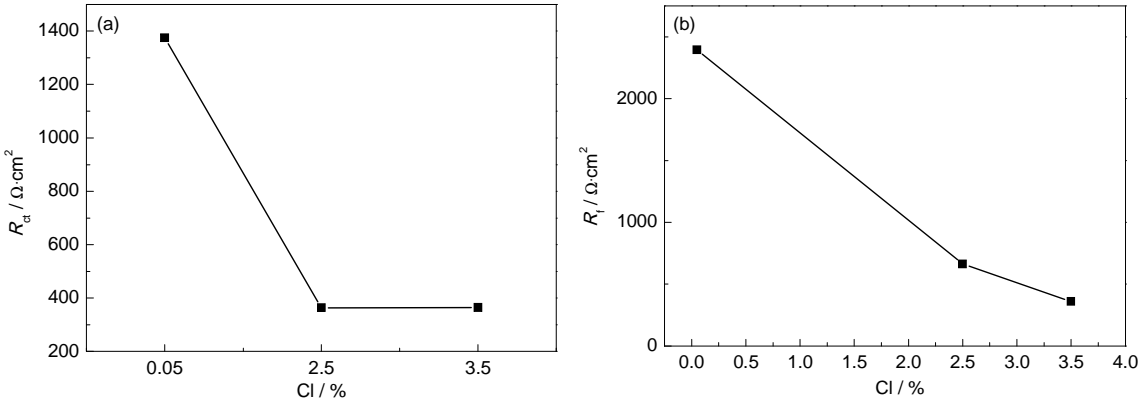


图8 电镀锌在不同浓度NaCl溶液中界面电荷转移电阻和锈层电阻变化规律

Fig.8 Characteristics of R_{ct} (a) and R_f (b) for electrogalvanizing zinc in solutions with different concentrations of NaCl

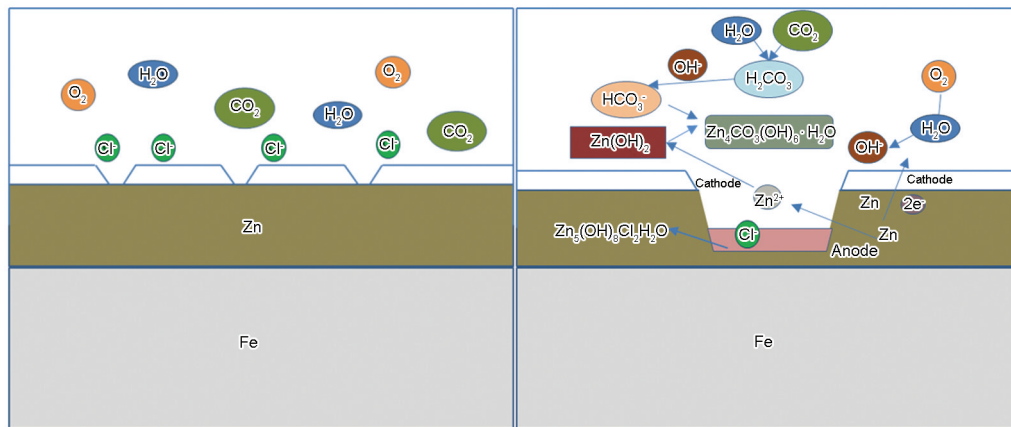
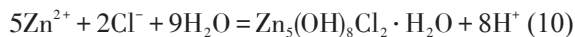


图9 电镀锌板在青岛和西双版纳大气环境中的腐蚀过程示意图

Fig.9 Corrosion process schematic diagrams of electrogalvanizing zinc during exposure in Qingdao and Xishuangbanna atmosphere

但是,当Cl⁻存在时,在电场作用下,Cl⁻会迁移到阳极区,与Zn²⁺发生反应生成Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O:



Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O逐渐形核长大,破坏保护膜。

在西双版纳高温、高湿的大气环境中,阳极电镀锌失电子发生氧化反应,阴极氧气得电子发生还原反应,通过反应式(4~7)、(9)生成ZnO和碱式碳酸锌,随着暴晒实验时间的延长,ZnO和碱式碳酸锌腐蚀产物保护膜逐渐增厚,抑制腐蚀的进一步发生。

在青岛高氯大气环境中,Cl⁻逐渐吸附在ZnO和碱式碳酸锌腐蚀产物保护膜表面并聚集,诱导局部坑蚀的发生,进而迁移到阳极区与Zn²⁺反应生成Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O,破坏腐蚀产物保护膜。Cl⁻沉积是造成电镀锌试样在青岛地区腐蚀加重的主要因素

5 结论

(1) 电镀锌在青岛和西双版纳大气中现场暴晒2 a后的平均腐蚀速率分别为0.760和0.1935 μm/a,电镀锌在青岛腐蚀比西双版纳严重。

(2) 电镀锌试样在青岛大气中主要腐蚀产物为Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O, ZnO和Zn(OH)₂;在西双版纳大气中主要腐蚀产物为2ZnCO₃·3Zn(OH)₂, ZnO和Zn(OH)₂。

(3) 电镀锌在高温、高湿的西双版纳大气环境中腐蚀速率小于青岛,主要原因是青岛大气环境中Cl⁻含量较高,在金属表面的沉降量逐渐加大,极易破坏表面氧化膜,导致坑蚀现象的发生,使保护膜防腐性能降低。

(4) 电镀锌随着溶液中Cl⁻浓度的增高,耐蚀性逐渐降低;Zn与溶液间的界面电荷转移电阻随Cl⁻浓度的增高先减小后不变,锈层电阻逐渐降低。

参考文献

[1] 张同轩,李梦艳.国内钢丝电镀锌技术现状及发展趋势[J].金属

制品,1996,22:10

[2] 张同轩,王志伟,刘焕勋等.国内低碳钢丝电镀锌技术现状及发展趋势[A].天津市电镀工程学会第九届学术年会[C].天津:天津市电镀工程学会,2002:56

[3] 顾训雷,单玉桥,刘常升等.高速电镀锌的研究现状与发展方向[J].材料保护,2009,42:44

[4] Quinson J F, Roisne V. Development of hetero poly coatings on electro-galvanized steel Journal of Sol-Gel [J]. Sci. Technol., 1999, 13(1): 779

[5] 杨冬华,强文华.2005年国内镀锌板带需求检测[J].冶金经济与管理,2001,20(3):265

[6] 肖迪.我国电镀锌板带市场发展态势研究[A].第七届(2009)中国钢铁年会大会(中)[C].北京:中国金属学会,2009:284

[7] Granese S L, Rosales B M, Fernandez A. Behavior of Zn in atmospheres containing sulfur dioxide and chloride ions [A]. 11th International Corrosion Congress [C]. Florence, 2009

[8] Falk T, Svensson J, Johansson L. The influence of CO₂ and NaCl on the atmospheric corrosion of zinc a laboratory study [J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(9): 39

[9] Almeida E, Morcillo M, Rosales B. Atmospheric corrosion of zinc [J]. Corros. J., 2000, 35(4): 289

[10] Chen Z Y, Persson D, Leygraf C. Initial NaCl-particle induced atmospheric corrosion of zinc-effect of CO₂ and SO₂ [J]. Corros. Sci., 2008, 50(1): 111

[11] Ohtsuka T, Matsuda M. In situ Raman spectroscopy for corrosion products of zinc in humidified atmosphere in the presence of sodium chloride precipitate [J]. Corrosion, 2003, 59 (5): 407

[12] Svenssonand L J E, Johansson G. A laboratory study of the initial stages of the atmospheric corrosion of zinc in the presence of NaCl influence of SO₂ and NO₂ [J]. Corros. Sci., 1993, 34(5): 721

[13] GB/T 16545-1996,金属和合金的腐蚀试样上腐蚀产物的清除[S]

[14] 林瞰,张才芬,陈水根.电镀锌、热浸锌钢管耐腐蚀性能对比试验研究[J].江苏冶金,1983,3:77

[15] 莫耀忠.电镀锌层白色腐蚀现象的腐蚀机理[J].表面技术,1994,23(3):139

[16] Graedel T E. Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmo-

- sphere [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136(4): 193C
- [17] Biestek T, Drys M, Sokolov N, et al. Atmospheric corrosion of metallic systems. V. Identification of the chemical compounds in the corrosion products of zinc [J]. *Prot. Met.*, 1983, 19(5): 612
- [18] 孔纲, 卢锦堂, 车淳山等. 热镀锌钢白锈产生原因分析及预防 [J]. *腐蚀与防护*, 2006, 26(10): 450
- [19] Bernard M C, Hugot-Legoff A, Phillips N. In situ Raman study of the corrosion of zinc-coated steel in the presence of chloride. I. Characterization and stability of zinc corrosion products [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(7): 2162
- [20] 石焕荣, 魏无际. 热镀锌和锌铝合金镀层的微观组织及盐雾腐蚀行为 [J]. *材料保护*, 2002, 35(3): 35
- [21] ISO 8407 : 1991, 《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》[S]
- [22] 李晓刚. 材料腐蚀与防护 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2009
- [23] 吴育忠, 李伟善, 马冲等. 电镀锌钝化处理耐蚀效果的电化学评估 [J]. *电镀与涂饰*, 2008, 27(6): 36
- [24] 吴志良, 任玉苓. 电镀锌机组铅系合金阳极电化学反应的研究 [J]. *宝钢技术*, 2001, 4: 36
- [25] 孙虎元, 刘栓, 孙立娟. 镀锌钢在含氯离子锈层中的腐蚀行为 [J]. *材料保护*, 2013, 46(11): 24
- [26] 范璇, 王建国, 周蜜等. 接地材料腐蚀速度弱极化曲线评价方法 [J]. *中国电机工程学报*, 2012, 32(28): 192
- [27] 李慧, 李运刚, 高建新. 热镀锌工艺及锌镀层钝化的研究现状 [J]. *电镀与精饰*, 2008, 30(12): 16
- [28] 陈家才, 王旭东, 孙冬柏等. 热喷 Zn 涂层浪花飞溅区腐蚀的室内模拟研究 [J]. *中国表面工程*, 2010, 23(2): 30
- [29] Granese S L, Rosales B M, Fernandez A. Zinc corrosion products in sulphur dioxide and chloride atmospheres [J]. *Bull. Electrochem. Karaikudi*, 1991, 7(2): 67
- [30] 王绍明. 锌及锌覆盖层户外大气暴露与实验室加速腐蚀试验及其相关性的研究进展 [J]. *全面腐蚀控制*, 2005, 18(4): 10